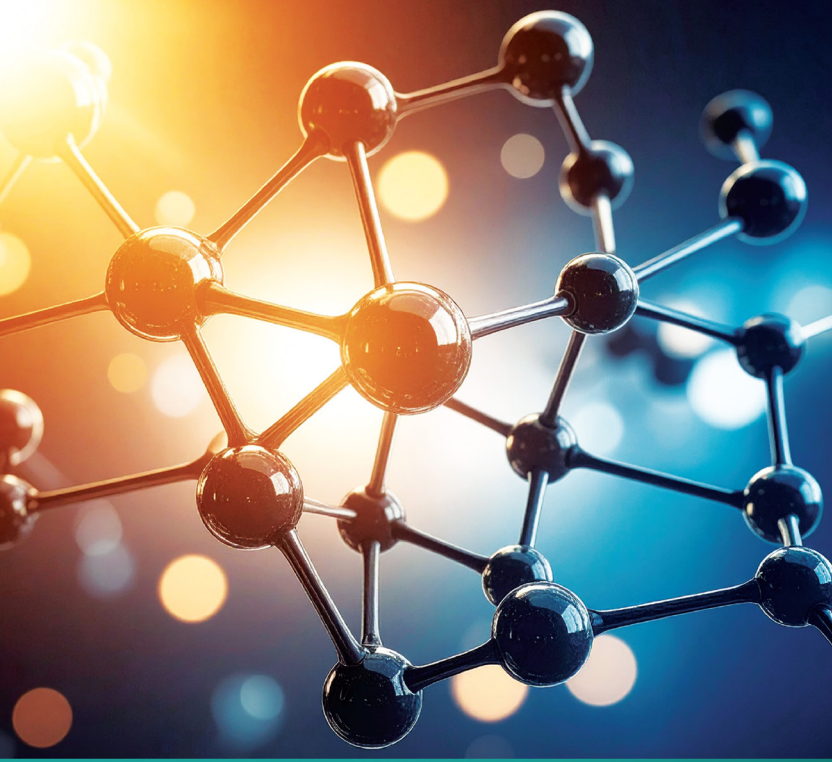


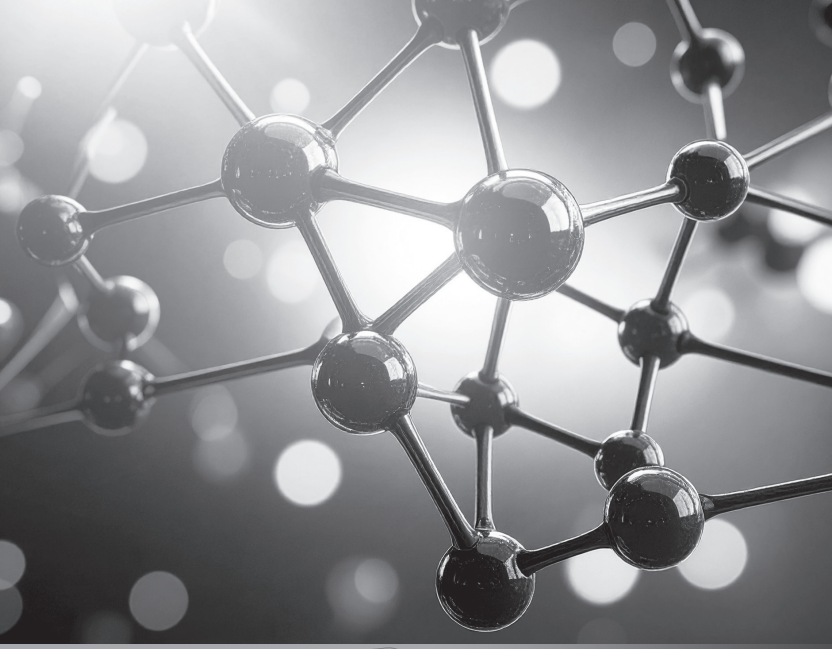
TEXTOS INTRODUTÓRIOS **UFSM**

SAILER S. DOS SANTOS & VÂNIA D. SCHWADE

LIGAÇÕES QUÍMICAS

MODELOS DE LIGAÇÃO, ESTRUTURA E SIMETRIA

editora**ufsm**



TEXTOS INTRODUTÓRIOS **UFSM**

SAILER S. DOS SANTOS & VÂNIA D. SCHWADE

LIGAÇÕES QUÍMICAS

MODELOS DE LIGAÇÃO, ESTRUTURA E SIMETRIA

editoraufsm

UFSM
Pró-Reitoria de Graduação

Reitor: Luciano Schuch
Vice-reitora: Martha Bohrer Adaime
Diretor da Editora: Enéias Tavares
Pró-reitor de Graduação: Jerônimo Siqueira Tybusch
Conselho editorial: Elisete Maria Tomazetti, Enéias Tavares (Presidente), Fernanda Alice Antonello Londero Backes, Hans Rogério Zimmermann, Jucemara Antunes, Lana D'Avila Campanella, Lucas da Cunha Zamberlan, Luciane Sanchotene Etchepare, Marcelo Battesini, Márcia Lenir Gerhardt, Marília de Araujo Barcellos, Olavo Avalone Netto, Paulo Roberto da Costa, Raone Somavilla, Rosani Marisa Spanevello, Rosmari Horner.
Preparação e revisão: Maicon Antonio Paim
Projeto gráfico: Gilberto de Moraes Jr.
© 2025, Sailer S. dos Santos e Vânia D. Schwade

S237l Santos, Sailer S. dos
Ligações químicas [recurso eletrônico] : modelos de ligação, estrutura e simetria / Sailer S. dos Santos & Vânia D. Schwade. – Santa Maria, RS : UFSM, Ed. UFSM, PROGRAD, 2025.
1 e-book. : il. – (Textos introdutórios UFSM)

ISBN 978-65-5716-147-0

1. Química 2. Ligações químicas I. Schwade, Vânia D. II. Título. III. Série.

CDU 544.14

Ficha catalográfica elaborada por Lizandra Veleda Arabidian – CRB-10/1492 – Biblioteca Central – UFSM

Direitos reservados à:
Editora da Universidade Federal de Santa Maria
Prédio da Reitoria – Campus Universitário – Camobi
CEP: 97105.900 – Santa Maria, RS – 55.3220.8610
editora@ufsm.br - www.ufsm.br/editora

Fomentar o conhecimento, fortalecer a ciência, buscar a inovação, valorizar a pesquisa e inspirar o aprendizado constituem a força motriz da Universidade Federal de Santa Maria, uma instituição que, há mais de sessenta anos, tem graduado profissionais e se consolidado como essencial à economia, à cultura e ao desenvolvimento humano da região central do Rio Grande do Sul, sendo também referência nacional e internacional.

Fundada em 14 de dezembro de 1960, pelo professor José Mariano da Rocha Filho, a UFSM tem colaborado com diferentes áreas e saberes, atuando em todos os campos da pesquisa, do ensino e da extensão – além da inovação. É essa diversidade que caracteriza a complexidade da ação universitária, sempre sem perder de vista a inclusão, a democracia e a interculturalidade. Exemplificam essa atuação as oito áreas que constituem nossa organização acadêmica e que norteiam as linhas de produção da nossa Editora, a saber: Ciências Sociais e Humanas, Artes e Letras, Ciências Rurais, Ciências da Saúde, Ciências Tecnológicas, Ciências Naturais e Exatas, Educação e, por fim, Ciências Interdisciplinares.

É ao redor desses oito eixos que a presente coleção se organiza, caracterizando-se como iniciativa voltada à graduação, em especial a professores que há anos – senão há décadas – têm pensado no espaço de sala de aula como central à criação de saberes, ciência e tecnologia. Além desses, a coleção se dedica também aos alunos que muitas vezes chegam à nossa Instituição e desejam um primeiro passo em termos de aprendizado e referencial teórico e crítico.

Nesse sentido, a coleção Textos Introdutórios UFSM – uma iniciativa da Editora da UFSM em parceria com a Pró-Reitoria de Graduação – tem por objetivo oportunizar uma publicação de bolso, leve e instrutiva para professores, alunos e leitores que desejam iniciar sua formação em uma área específica ou tão somente saber mais sobre disciplinas diversas e, no entanto, não sabem exatamente por onde começar.

Com essa meta, a coleção se volta primeiramente para alunos de primeiro e segundo semestres, sendo sua autoria assinada por professores que ministram disciplinas essenciais em seus respectivos cursos e áreas de atuação, numa ação editorial que também objetiva a valorização do trabalho de docentes experientes e reconhecidos por seu ensino e pesquisa.

Inspirando-se em coleções similares publicadas em universidades conceituadas de várias partes do mundo, além de séries introdutórias como "Primeiros Passos", da Editora Brasiliense, "Que sais-je?", da PUF – Presses Universitaires de France, e "Very Short Introduction", da Oxford University Press, nossa coleção almeja servir de estímulo ao aprendizado e à reflexão, objetivos centrais à nossa visão de universidade e ao trabalho que executamos em nossa Instituição.

Prof. Jerônimo Tybusch
Pró-Reitor de Graduação UFSM

Prof. Enéias Tavares
Diretor da Editora UFSM

Sumário

1 **Introdução** ____ *07*

2 **Configurações eletrônicas e tabela periódica** ____ *08*

3 **A capacidade combinatória dos elementos** ____ *18*

4 **Ligações iônicas** ____ *21*

5 **Ligações covalentes** ____ *51*

6 **Ligação metálica** ____ *99*

7 **O triângulo de Van Arkel–Ketelaar ou triângulo das ligações** ____ *112*

8 **Simetria molecular** ____ *115*

Referências ____ *159*

1
Introdução

A existência de espécies **poliatômicas** estáveis, sejam elas elementares ou simples, como a grafite, ou compostas, como a água, implica a possibilidade de os **átomos agirem** uns sobre os outros para formar **agregados ou combinações**. Esses agregados possuem **energia inferior** à dos seus fragmentos separados, e podem ser caracterizados por suas **propriedades químicas e físicas distintas**.

A existência de **isômeros estruturais**, ou seja, substâncias que possuem mesma fórmula empírica, mas que apresentam propriedades distintas, realça o fato de que não somente a **composição**, mas também a **maneira com a qual ocorre a interação** entre os átomos é fator determinante para as propriedades de uma substância. Dessa maneira, surgiu a necessidade de se compreender os fenômenos envolvidos na estruturação das substâncias, e a variedade desses fenômenos levou à idealização e à elaboração do conceito de **ligação química**. Esse tipo de conceito permite definir uma reação química em termos de um mecanismo de formação, rompimento ou rearranjo de ligações químicas.

A observação de certas reações permitiu vislumbrar que certos elementos possuíam uma tendência específica em sua **capacidade combinatória**. Essa capacidade foi denominada de **valência**, e seu valor pode ser determinado, até certo ponto, ao se examinar a posição do elemento na tabela periódica, que remete à quantidade de elétrons disponíveis para efetuar ligações químicas. Ou seja, a posição relativa na tabela periódica é um indicativo da configuração eletrônica do elemento e, consequentemente, da sua valência.

2
Configurações eletrônicas e tabela periódica

Faremos aqui uma breve revisão de alguns conceitos chave sobre teoria atômica que terão implicação direta nos fundamentos que iremos desenvolver no restante deste texto. Não temos aqui a intenção de detalhar ou aprofundar os modelos de teoria atômica conhecidos, mas sim apenas resgatar as bases conceituais necessárias para o entendimento das configurações eletrônicas dos elementos, e sua influência na determinação da valência.

Segundo o modelo atômico de Erwin Schrödinger, o comportamento do elétron é descrito em termos de **funções de onda** (ψ) que, quando apropriadamente integradas, dão origem aos **níveis de energia permitidos** para os elétrons na estrutura do átomo. O conceito de **função de onda** indica uma **probabilidade de distribuição do elétron** no átomo, ou seja, não há uma posição específica definida para o elétron na eletrosfera, mas uma região onde o elétron pode ser encontrado. O desenvolvimento da compreensão da função de onda para o elétron é fundamental para que o modelo atômico não viole o **princípio da incerteza de Heisenberg**, que enuncia que não é possível determinar simultaneamente e com igual precisão a posição (x) e o momento (p, onde $p = m \cdot v$, m é a massa e v, a velocidade) do elétron.

A região do espaço em que existe a probabilidade de encontrar o elétron é denominada **orbital**. Dentro de um **mesmo nível de energia** pode existir **mais de um tipo de orbital**; por isso, muitas vezes **os orbitais são referidos como subníveis de energia**. Para a descrição do comportamento de um elétron na estrutura atômica são necessários **quatro números quânticos**:

- ***n*, o número quântico principal**: indica o nível de energia para o elétron, e está também relacionado com a **parte radial** da função de onda, ou seja, a **distância média do elétron** em relação ao núcleo. Sua variação é qualquer número inteiro positivo, ou seja, n admite os valores 1, 2, 3, ..., + ∞.
- **ℓ, o número quântico secundário ou número quântico orbital**: indica o **subnível de energia** para o elétron, ou seja, o **tipo de orbital** em que o elétron se encontra. O tipo de orbital está relacionado com o **formato da nuvem eletrônica**. O número quântico ℓ tem uma relação de dependência com n: o valor de ℓ começa em zero e varia até $(n - 1)$, ou seja, $\ell = 0, 1, 2, ..., (n - 1) \therefore 0 \leq \ell \leq (n - 1)$. O valor de ℓ também indica o número de orbitais existentes para cada subnível a partir da relação $2\ell + 1$.
- **m_ℓ ou m, o número quântico magnético**: indica a **direcionalidade** do orbital, ou seja, a direção do espaço na qual está depositada a nuvem eletrônica do orbital. Por sua vez, mostra uma dependência com o valor de ℓ, da seguinte forma: $-\ell \leq 0 \leq +\ell$. Os orbitais que têm a atribuição de valores de m_ℓ da mesma sequência de valores $\ell \leq 0 \leq +\ell$ são ditos **degenerados**, ou seja, possuem a mesma energia.
- **m_s ou s, o número quântico magnético de spin**: indica o **spin do elétron**. O spin é uma propriedade intrínseca do elétron que, para fins didáticos, pode ser entendida como o sentido da rotação do elétron em torno do seu próprio eixo. Como são apenas dois sentidos de rotação (horário ou anti-horário), são dois valores permitidos, arbitrariamente definidos como +½ ou −½.

Os números quânticos n, ℓ e m_ℓ estão diretamente relacionados com o tamanho, o formato e a orientação espacial dos orbitais. Os **números quânticos n e ℓ** também indicam os **tipos de nós** (ou nodos) que existem nas funções de onda. Na Mecânica Quântica, **um nó nada mais é do que uma região onde**

existe a probabilidade nula de se encontrar o elétron. **Numericamente, é uma região onde $\psi = 0$**. É de extrema importância reconhecer a existência dos nós, porque essas regiões delimitam onde ocorre a **mudança do sinal algébrico da função de onda**. Justamente por ser descrito com o comportamento de uma onda, o elétron pode exibir função de onda com amplitude positiva ($\psi > 0$, uma *crista* da onda, ψ com sinal +) ou função de onda com amplitude negativa ($\psi < 0$, um *vale* da onda, ψ com sinal –). Os sinais relativos das funções de onda vão ter papel fundamental na interpretação da formação das ligações químicas.

Existem dois tipos de nós: os **nós radiais ou esféricos**, vinculados ao número quântico n, e os **nós angulares**, vinculados ao número quântico ℓ. Existe, ainda, uma **nomenclatura para os orbitais**, segundo o **valor do número quântico ℓ**. Essa nomenclatura tem origem no formato das linhas espectrais e é puramente arbitrária: a sequência original é ***s*** (do inglês, *sharp*), ***p*** (do inglês, *principal*), ***d*** (do inglês, *diffuse*) e ***f*** (do inglês, *fine* ou *fundamental*). Após a letra *f*, segue-se a ordem alfabética excluindo-se a letra *j*. A Tabela 1 traz a nomenclatura dos orbitais em função do valor de ℓ.

Tabela 1 - Nomenclatura dos tipos de orbitais em função do valor de ℓ.

ℓ =	0	1	2	3	4	5	6	7	8	...
Tipo de orbital	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*	...

Fonte: Adaptado de Miessler (2014).

A combinação dos valores dos números quânticos n e ℓ permite mapear os níveis e subníveis energéticos permitidos para uma configuração eletrônica. A Tabela 2 mostra os orbitais que podem ser obtidos para uma faixa e combinação de valores de n e ℓ, válida para os elementos conhecidos e com previsões para elementos ainda a serem descobertos.

Tabela 2 - Orbitais atômicos permitidos pela combinação de valores de n e ℓ.

n \ ℓ	0	1	2	3	4	5	6	7	...
1	1*s*	-	-	-	-	-	-	-	...
2	2*s*	2*p*	-	-	-	-	-	-	...
3	3*s*	3*p*	3*d*	-	-	-	-	-	...
4	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	-	-	-	-	...
5	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	5*g*	-	-	-	...
6	6*s*	6*p*	6*d*	6*f*	6*g*	6*h*	-	-	...
7	7*s*	7*p*	7*d*	7*f*	7*g*	7*h*	7*i*	-	...
8	8*s*	8*p*	8*d*	8*f*	8*g*	8*h*	8*i*	8*k*	...
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋱

Fonte: Adaptado de Miessler (2014) e Wong (1979).

O número total de nós para um orbital depende de n e é dado por $(n - 1)$. O número de nós radiais em um determinado orbital é dado por $(n - \ell - 1)$, enquanto o número de nós angulares é dado pelo valor de ℓ. O **nó radial** pode ser entendido como uma **casca esférica** no interior da nuvem eletrônica do átomo onde não se pode encontrar o elétron. O **nó angular** é derivado de um **plano nodal** que passa pelo núcleo. Vamos tomar, por exemplo, os orbitais 1*s*, 2*s* e 3*s*. Para cada um desses subníveis temos apenas um orbital pois $(2\ell + 1) = (2 \cdot 0 + 1) = 1$. Como todos são orbitais do tipo *s*, eles não apresentam nó angular, pois $\ell = 0$. O número total de nós é $(n - 1)$, logo, o orbital 1*s* *não tem nenhum tipo de nó*, o orbital 2*s* tem *um nó radial*, e o orbital 3*s* tem *dois nós radiais*. Isso indica que o orbital 1*s* tem função de onda de sinal único, o 2*s* tem uma mudança de sinal, e o 3*s* duas mudanças de sinal de função de onda. Essas características estão representadas na Figura 1.

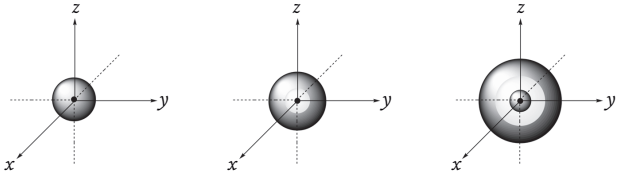


Figura 1 - Nuvens eletrônicas dos orbitais: (a) 1*s*, (b) 2*s* e (c) 3*s*. As áreas hachuradas em cinza escuro representam $\psi > 0$, e, em cinza claro, $\psi < 0$. A tênue linha de separação entre as áreas corresponde aos nós radiais.

Fonte: Adaptado de Atkins (2018).

Para os orbitais 2*p*, temos um total de (2 – 1) = 1 nó. Como $\ell = 1$, esse único nó é um **nó angular**, que corresponde à existência de um **plano nodal**. Como são três orbitais *p*, pois $(2\ell + 1) = (2 \cdot 1 + 1) = 3$, cada um desses planos nodais contém uma dupla de coordenadas cartesianas. Assim, surgem os orbitais $2p_x$ (plano nodal *yz*), $2p_y$ (plano nodal *xz*) e $2p_z$ (plano nodal *xy*). A Figura 2 traz imagens representativas desses três orbitais. A partir de cada plano nodal, ocorre a mudança do sinal algébrico da função de onda.

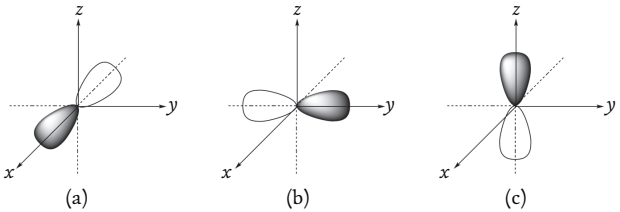


Figura 2 - Nuvens eletrônicas dos orbitais: (a) $2p_x$, (b) $2p_y$ e (c) $2p_z$, todos com dois lóbulos. As áreas hachuradas em cinza escuro representam $\psi > 0$, e em branco $\psi < 0$. O plano nodal está centrado no núcleo atômico.

Fonte: Adaptado de Atkins (2018).

Para os orbitais 3*d* temos um total de (3 – 1) = 2 nós. Como $\ell = 2$, os dois nós são **nós angulares**, o que corresponde à existência de **dois planos nodais simultâneos**. São cinco orbitais *d*, pois $(2\ell + 1) = (2 \cdot 2 + 1) = 5$, e cada um desses planos nodais contém uma combinação um pouco mais complexa de coordenadas cartesianas, o que não é tão simples de identificar como no caso dos orbitais *p*. Com isso, fica mais fácil descrever os orbitais 3*d* em função da posição relativa dos lóbulos das funções de onda: os orbitais $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ têm seus lóbulos depositados nas diagonais dos eixos cartesianos expressos em seus subíndices, e os orbitais $3d_{z^2}$ e $3d_{x^2-y^2}$ têm seus lóbulos justamente acompanhando os eixos cartesianos indicados nos subíndices. Os dois planos nodais estão centrados no núcleo atômico. Todos os orbitais *d* têm quatro lóbulos, à exceção do orbital $3d_{z^2}$, no qual os planos nodais se mesclam formando um "cone" nodal, que também passa pelo núcleo. A Figura 3 traz o formato dos orbitais 3*d*.

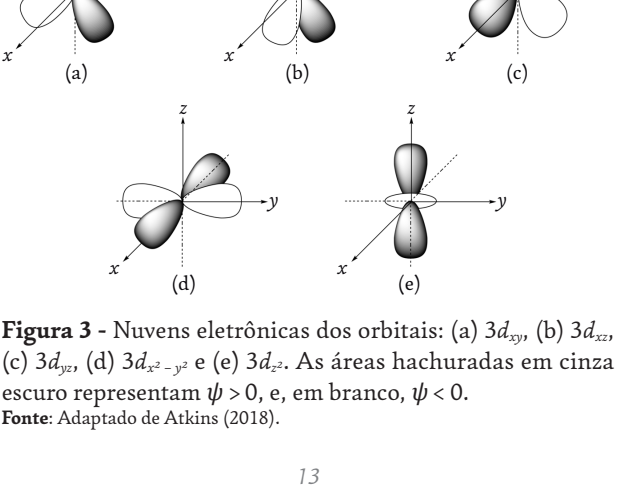


Figura 3 - Nuvens eletrônicas dos orbitais: (a) $3d_{xy}$, (b) $3d_{xz}$, (c) $3d_{yz}$, (d) $3d_{x^2-y^2}$ e (e) $3d_{z^2}$. As áreas hachuradas em cinza escuro representam $\psi > 0$, e, em branco, $\psi < 0$.
Fonte: Adaptado de Atkins (2018).

Os demais orbitais vão apresentando formatos cada vez mais complexos, pois os nós radiais e nós angulares ocorrem simultaneamente, dificultando uma visualização gráfica simplificada como a adotada neste texto. Os formatos dos orbitais mais complexos podem ser visualizados no site do Prof. Mark Winter, "*The Orbitron*", da Universidade de Sheffield (Reino Unido): https://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/

A Tabela 2 pode ser utilizada como um diagrama de preenchimento dos elétrons na configuração eletrônica, conhecido como **procedimento da estruturação ou procedimento Aufbau** (significa construção, em alemão), traçando-se linhas diagonais a partir do orbital 1*s*, depois 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, e assim por diante. Essa sequência de preenchimento é ditada pelas **regras de Madelung**:

- A energia do orbital aumenta de acordo com a soma $n + \ell$;
- Para mesmos valores de $n + \ell$, a energia é maior para o n maior.

Com isso, o subnível 3*p* ($n + \ell = 4$) é sucedido pelo subnível 4*s* ($n + \ell = 4$, com maior n), que é preenchido antes do subnível 3*d* ($n + \ell = 5$), e o mesmo acontece para os demais orbitais *ns* e $(n - 1)d$.

A sequência de preenchimento comumente aparece de modo mais resumido do que o exposto na Tabela 2, porque ainda não foram descobertos elementos que admitam o número de elétrons necessários para atingir configurações eletrônicas que envolvam orbitais do tipo *g*, por exemplo. A Figura 4 ilustra o diagrama costumeiramente empregado nos livros didáticos, e que pode ser aplicado a todos os elementos conhecidos.

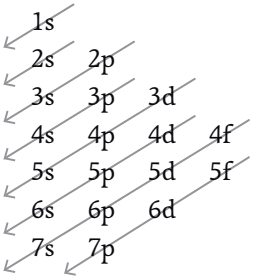


Figura 4 - Representação gráfica do procedimento Aufbau, mostrando a sequência de preenchimento eletrônico dos orbitais.
Fonte: Adaptado de Wong (1979).

Com o conjunto dos **quatro números quânticos**, é possível fazer a descrição da **configuração eletrônica de um elemento**. É comum a representação de diagramas de configuração eletrônica usando uma "caixa" para representar o orbital, e uma seta para representar o elétron. A seta pode apontar para cima ou para baixo, como indicativo do spin do elétron (comumente, ↑ indica +½ e ↓ indica –½). O preenchimento da sequência eletrônica deve, ainda, considerar duas bases conceituais importantes:

- **A regra de Hund, ou princípio da multiplicidade máxima de spin:** no caso da existência de níveis degenerados (orbitais dos subníveis *p*, *d* e *f*), **distribui-se, primeiramente, um elétron para cada orbital, todos com o mesmo spin**.
- **O princípio da exclusão de Pauli: dois elétrons não podem ter todos os números quânticos iguais**. Logo, para elétrons confinados no mesmo orbital, ou seja, elétrons com n, ℓ e m_ℓ iguais, **obrigatoriamente devem ter spins diferentes**. O princípio da exclusão, portanto, indica a necessidade de **cada orbital acomodar, no máximo, dois elétrons**.

Vamos usar o nitrogênio para desenvolver a estrutura eletrônica. O número atômico é sete ($Z = 7$), logo, temos sete elétrons para distribuir. De acordo com o diagrama de Aufbau da Figura 4, temos N: $1s^2 2s^2 2p^3$. Podemos adotar a convenção do **cerne (ou caroço) de gás nobre**: o gás nobre hélio tem configuração He: $1s^2$, e esse "fragmento" está contido na configuração eletrônica do nitrogênio. Logo, podemos simplificar a configuração do nitrogênio usando o cerne de gás nobre, deixando em evidência somente a configuração da camada de valência, N: [He] $2s^2 2p^3$. Essa estratégia é especialmente útil quando temos elementos com muitos elétrons para distribuir.

Algo muito interessante é que o diagrama de Aufbau corresponde à sequência na qual os elementos aparecem na tabela periódica. Com isso, as configurações eletrônicas previstas pelo diagrama podem ser imediatamente obtidas da leitura atenta da tabela periódica. A Figura 5 mostra a variação da terminação da configuração eletrônica prevista teoricamente pelo diagrama de Aufbau e as posições na tabela periódica.

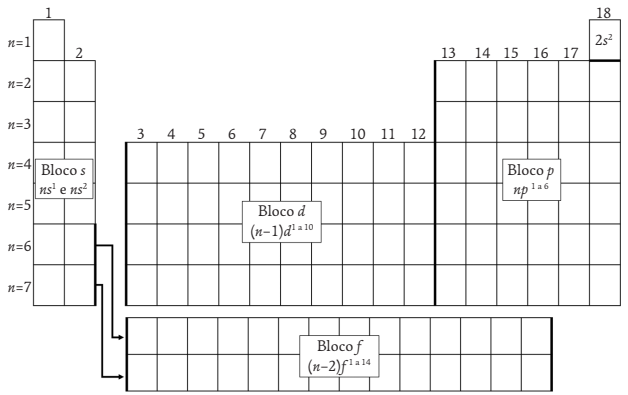


Figura 5 - Os blocos de elementos na tabela periódica, de acordo com a terminação da configuração eletrônica segundo o diagrama de Aufbau (Figura 4).

Fonte: Adaptado de Atkins (2018).